

富山大学トリチウム科学センター研究報告 3 : 71-76, 1983.

ノート

黒鉛中に打ち込まれた重水素および
トリチウムの昇温脱離

松 山 政 夫 ・ 芦 田 完 ・ 渡 辺 国 昭

富山市五福3190
富山大学トリチウム科学センター

Thermal desorption of deuterium and tritium
implanted into pyrolytic graphite

Masao Matsuyama, Kan Ashida and Kuniaki Watanabe

Tritium Research Center, Gofuku 3190, Toyama 930, Japan
(Received December 24, 1983)

The desorption of deuterium and tritium implanted in pyrolytic graphite was studied, from a viewpoint of tritium inventory in the first wall of nuclear fusion devices, by means of the thermal desorption spectroscopy. Damage to the graphite resulting from such an implantation was also studied by Laser Raman spectroscopy. Deuterium ions and triton were generated by a conventional ion gun and a ^3He (n,p) ^3H nuclear reaction, respectively. The average recoil energy of the latter is 190 keV.

A desorption peak and shoulders were observed for both the deuterium and tritium spectra. The spectral shape and peak temperature of deuterium were quite close to those of tritium below a total dose of 7×10^{17} ions/cm², where the Raman spectra showed that the damage incurred by graphite was to small extent for both the deuterium ions (5 keV) and triton (190 keV) bombardment. These findings indicate that the desorption behaviour of hydrogen isotopes is not significantly dependent on the implantation energy. Above this dose, the desorption spectra showed three distinct peaks and the Raman spectra indicated accumulation of the damage in the graphite. Thus, the desorption behaviour of hydrogen isotopes depends on the amount of the damage incurred by the graphite rather than on the energy of the implanted ions.

核融合炉第一壁材料と水素同位体との相互作用に関する知見は、燃料リサイクリング等の立場から重要である。第一壁材料としては、プラズマ汚染防止の観点から種々の低原子番号材料が注目されているが、熱分解黒鉛もその候補材の一つである。

筆者らは先に、熱分解黒鉛に打ち込まれた重水素は炭素原子と少なくとも二種の異なる状態で結合しており、それに伴い熱脱離挙動が異なることを見出した¹²⁾。本実験では、燃料粒子（重水素、トリチウム）の熱脱離挙動に対する入射エネルギー依存性および、黒鉛の結晶化度依存性を調べた。入射粒子としては、イオン銃で 5 kV に加速した重水素イオンおよび、 ${}^3\text{He}(n,p){}^3\text{H}$ 核反応によるトリチウム（約 190 keV）を用いた。

トリチウム：フルウチ化学社製の熱分解黒鉛（99.999%）を粉末（300 mesh）とし、その約 200 mg を石英製アンプル内に分取し、 1×10^{-6} Torr の真空中、450°C で 6 時間加熱脱ガスした。その後、室温で 380 Torr の ${}^3\text{He}$ を導入し、アンプルを封じ切った。このアンプルを JRR-4 号炉の T パイプ内で 40 分間中性子照射し、 ${}^3\text{He}(n,p){}^3\text{H}$ 核反応により生成するトリチウムを黒鉛中に打ち込んだ。このときのトリチウムの打ち込みエネルギー（反跳エネルギー）は、約 190 keV で、アンプル 1 個あたり約 0.5 mCi（ $\sim 1 \times 10^{16}$ ${}^3\text{H}$ -atoms）のトリチウムが生成した。この黒鉛を 30~40 mg ずつ分取し、Fig. 1 に示した昇温脱離装置により室温から 1000 °C までのトリチウムの昇温脱離スペクトルを測定した。トリチウムの測定には比例計数管を用いた。この際、キャリアーガスとしてヘリウムガス（40 cc/min）を、クエンチングガスとしてメタンガス（160 cc/min）を用いた。なお、昇温速度は 1~60 K/min の範囲で変化させた。

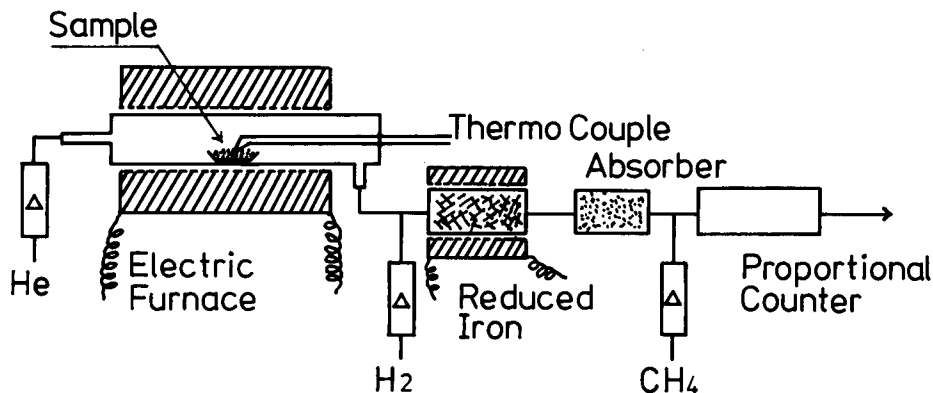


Fig. 1 Thermal desorption apparatus for tritium measurement.

重水素：日本カーボン社製の熱分解黒鉛（PG-A, $10 \times 20 \times 0.5$ mm³）を既報の装置に取り付け²⁾、 1×10^{-9} Torr の真空中で直接通電により 900 °C で 5 分間加熱脱ガスし、その後室温まで冷却し、イオン銃により重水素イオンを打ち込んだ。この際のイオンの加速電圧は 5 kV、イオン電流は $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ である。昇温に伴って脱離する重水素分子を四重

極質量分析装置により分析・定量した。なお、昇温速度は1～5 K/sec の範囲で変化させた。

Fig. 2 はトリチウムの昇温脱離スペクトルの一例である。分取した試料の重量は約 40 mg, 昇温速度は 15K/min である。トリチウムは 500 °C 付近から脱離し始め、約 700 °C および、900 °C にショルダー(図中それぞれ (I) (II)) が観測された。この図から更に、1000 °C 以上の高温側に第3ピークが存在することも分かる。また、大半のトリチウムはこの第3ピークに含まれることが分かった。

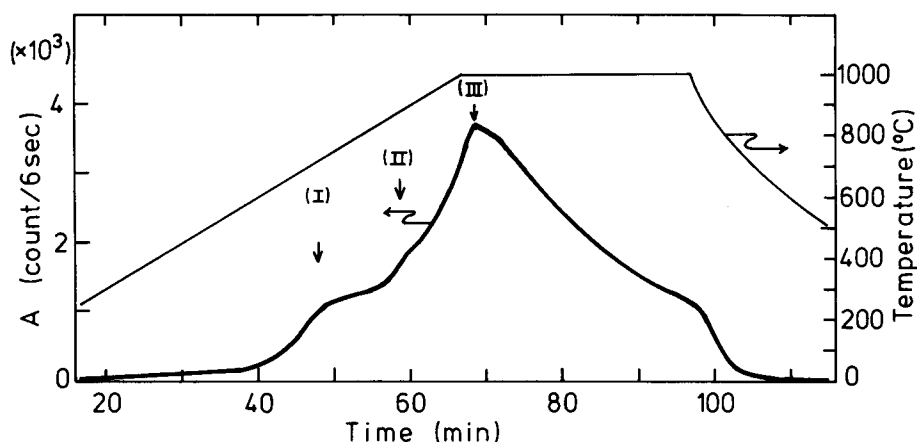


Fig. 2 Thermal desorption spectrum of tritium.

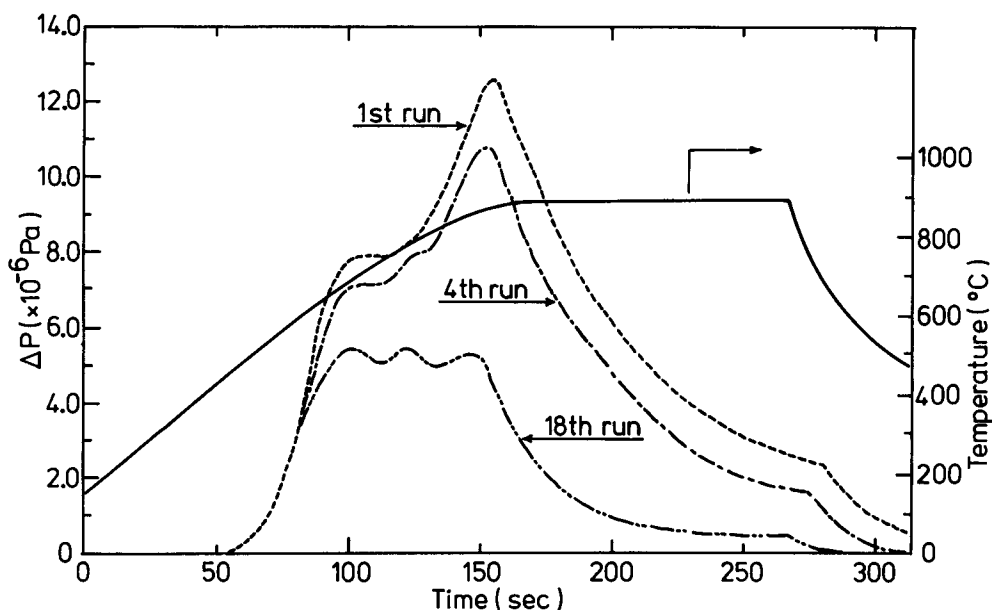


Fig. 3 Thermal desorption spectra of deuterium.

Fig. 3 は重水素の脱離スペクトルである。いづれのスペクトルについても黒鉛に打ち込まれた重水素イオン数は、 6.7×10^{17} ions/cm² で、昇温速度は 3 K/sec である。図中、1st run は未使用の黒鉛に初めて重水素イオンを打ち込み昇温脱離を行ったスペクトルである。同様に、4th run および、18th run のスペクトルは、同じ黒鉛について上記と同じ実験条件で行なった 4 回目および、18回目の測定で得られたものである。重水素の脱離スペクトルは 1 回目から 18 回目の測定に到るまで実験をくり返えすごとに变化したが、18回目以降のスペクトルは再現性良く観測された。さらに、どの場合にも重水素の脱離スペクトルには二つのショルダーまたはピークが観測され、トリチウムの場合と同様、重水素についても少なくとも三つの脱離エネルギーの異なる機構があると言える。

トリチウムと重水素の脱離スペクトル (Fig. 3, 1st, 4th run) は、使用した黒鉛の形状、打ち込みのエネルギー、打ち込まれた量が異なっているにもかかわらず、互いに似かよっている。他方、重水素の測定においては、重水素の打ち込みが、ある量に達するまでは脱離スペクトルが測定のため毎に変化し (Fig. 3, 1st~18th run), それ以後 (18th run 以降) 当初のスペクトルとは著しく異なるものが再現性良く観測された。

水素あるいは重水素を黒鉛中に打ち込むと、黒鉛中に格子欠陥が生成することが知られている³⁾。従って、上述のスペクトルの変化は、黒鉛中での欠陥生成に係るものと考えられるが、この点を検討するためにラマン分光法による黒鉛の C-C 格子振動スペクトルを測定した。Fig. 4 は本実験で用いた黒鉛および、活性炭のレーザーラマンスペクトルである。なお、プローブとしてアルゴンイオンレーザー ($\lambda=514.5$ nm) を用いた。

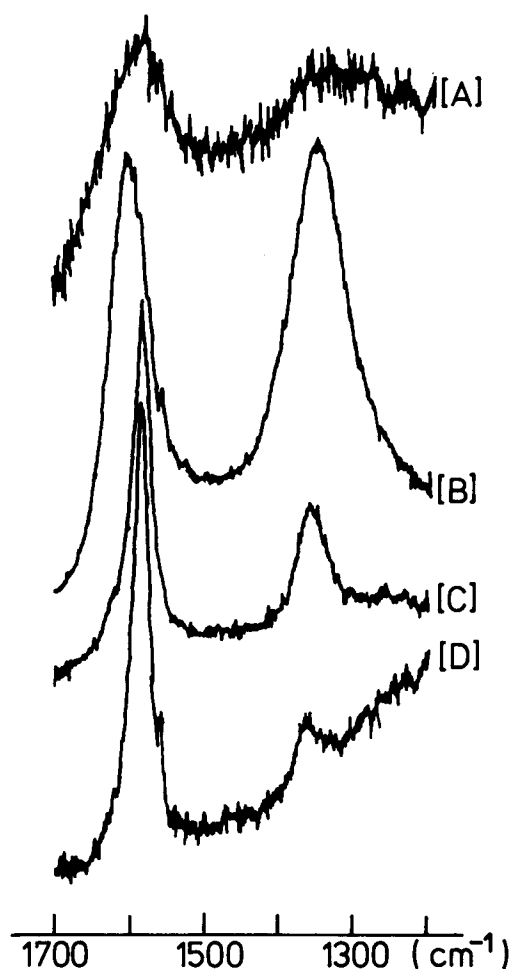


Fig. 4 Raman spectra.

- [A] : graphite plate used for the deuterium experiment. (total dose of deuterium ions amounted to 1×10^{19} ions/cm²)
- [B] : active carbon.
- [C] : virgin graphite powder used for the tritium experiment.
- [D] : virgin graphite plate used for the deuterium experiment.

図中〔A〕は重水素イオンの打ち込み・脱離操作を20回以上くり返して行なった黒鉛板、〔B〕は市販の活性炭、〔C〕はトリチウムの測定に使用した黒鉛粉末で、この黒鉛に関しては未使用のものと中性子照射によりトリチウムを打ち込んだものとの間に、ラマンスペクトルの差はほとんど見い出されなかった。〔D〕は重水素の打ち込みを行なう前(未使用)の黒鉛板である。くり返して重水素イオンを照射した場合のスペクトル〔A〕は、〔C〕あるいは〔D〕と明らかに異なり、むしろ活性炭のスペクトル〔B〕に近い。一方、〔C〕と〔D〕のスペクトルは互いに似かよっている。

〔A〕、〔C〕および〔D〕における 1575 cm^{-1} のピークは、黒鉛単結晶に特徴的に観測され、 E_{2g} 全対称モードのC-C格子振動に帰属され、〔A〕～〔D〕における 1355 cm^{-1} のピークは炭素の結晶粒子の大きさにより 1575 cm^{-1} のピークとの相対強度が変化する A_{1g} モードの格子振動に帰属されている⁴⁾。

〔A〕の試料は既に、 10^{21} ions/mg 以上の重水素イオンが打ち込まれており、〔C〕におけるトリチウムの 10^{14} ions/mg をはるかに越える量のイオンにより黒鉛がイオン衝撃されている。Tuinstra ら⁴⁾によれば、黒鉛結晶が単結晶に近い状態から多結晶状態になるに伴い、 1355 cm^{-1} のピーク強度 (I_{1355}) と 1577 cm^{-1} のピーク強度 (I_{1575}) との比 (I_{1355}/I_{1575}) が大きくなる。また、ラマン線の半値幅は系がひずみを受けると拡がり⁵⁾、結晶化度と関係がある。これらの点から、トリチウム (Fig. 2) と重水素 (Fig. 3, 1st~4th run) の脱離スペクトルが似かよっているのは、結晶状態の差が小さいためと考えられる。すなわち、トリチウムまたは重水素の打ち込みエネルギー・量が異なっても黒鉛の結晶化度に大差がなければ、打ち込まれた水素同位体と炭素の結合状態 (または、脱離の機構) は同じであると言える。

他方、イオン照射をくり返す毎に脱離スペクトルが変化し、やがて当初のものとは著しく異なるスペクトルが再現性良く観測されたのは、格子欠陥が徐々に蓄積し、一定の照射量以上で定常になるためと考えられる。RHEED による重水素イオン照射した黒鉛の格子定数測定⁶⁾、および再放出確率の測定結果³⁾も上記の結論を支持している。Fig. 3 において、同数の重水素イオンを打ち込んでいるにもかかわらず、1回～4回目の測定で脱離する重水素の量より18回目の測定で脱離する量が少ないのは捕獲量そのものが減少したためか、あるいは黒鉛中に生成した格子欠陥に重水素が捕獲され、 900°C 程度の温度では完全に脱離せず、見掛け上、黒鉛中に捕獲される重水素の量が減少したことによるものと考えられるが、その詳細は現在検討中である。

本実験により、黒鉛中に打ち込まれた燃料粒子 (トリチウム、重水素) は 900°C 以下の温度では三つの異なる熱脱離機構で再放出されるが、 $5\sim190\text{ keV}$ の広い範囲で入射エネルギー依存性はなく、むしろ熱脱離挙動はイオン照射によって黒鉛中に生成した格子欠陥の存在に大きく影響されることが明らかになった。

現在、結晶化度と熱脱離量の関係、熱脱離の活性化エネルギーおよび、格子欠陥の同定を行ないつつあり、捕獲の機構および、インベントリーの定量的評価が出来るようになるものと期待される。

謝辞：黒鉛のラマン分光測定および考察に関して、富山大学理学部化学科、金森 寛博士の御協力をいただいた。また、黒鉛のトリチウムの打ち込みにあたり、日本原子力研究所大学共同利用開放研究室、高野義美氏に御協力いただいた。厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) K. Ashida, K. Ichimura and K. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol., A1 (3), 1465 (1983)
- 2) 芦田完, 市村憲司, 渡辺国昭, 真空 **26** (5), 53 (1983)
- 3) K. Sone and G. M. McCracken, J. Nucl. Mater., 111/112, 606 (1982)
- 4) F. Tuinstra and J. L. Koenig, J. Chem. Phys., **53** (3), 1126 (1970)
- 5) 柳田考司「量子光学」p74, 朝倉書店 (1983)
- 6) Y. Gotoh, J. Nucl. Sci. Technol., **18**, 641 (1981)